

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. April 2005 (07.04.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/030827 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 61/00**, H01L 51/00
- (74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, 65926 Frankfurt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/010439
- (22) Internationales Anmeldedatum:
17. September 2004 (17.09.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 43 606.5 20. September 2003 (20.09.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FALCOU, Aurelie** [FR/DE]; Rödelheimer Parkweg 18, 60489 Frankfurt (DE). **BÜSING, Arne** [DE/DE]; Liederbacherstrasse 5, 65929 Frankfurt (DE). **HEUN, Susanne** [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812 Bad Soden (DE). **STEIGER, Jürgen** [DE/DE]; Am Alten See 16, 60489 Frankfurt (DE). **GERHARD, Anja** [DE/DE]; Humboldtstrasse 29, 97209 Veitshöchheim (DE). **SCHULTE, Niels** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 69, 65779 Kelkheim (DE). **BECKER, Heinrich** [DE/DE]; Eppsteiner Str. 5, 65817 Eppstein-Niederjosbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WHITE-EMITTING COPOLYMERS, REPRESENTATION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WEISS EMITTIERENDE COPOLYMERE, DEREN DARSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to white-emitting copolymers which are obtained by combining blue-emitting, green-emitting, and red-emitting repeating units. The inventive copolymers are characterized by improved coating properties and improved efficiency compared to materials known in prior art when used in polymeric organic light-emitting diodes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft weiss emittierende Copolymere, die durch Kombination von blau, grün und rot emittierenden Wiederholeinheiten erhalten werden. Die erfindungsgemässen Copolymeren zeigen bessere Filmbildung und eine verbesserte Effizienz bei Verwendung in polymeren organischen Leuchtdioden gegenüber Materialien gemäss dem Stand der Technik.



WO 2005/030827 A1

Beschreibung

Weiß emittierende Copolymere, deren Darstellung und Verwendung

5 Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423283 offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes, wenn auch einfaches Produkt (eine kleine Anzeige in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich.
10 Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Vor allem ist es erforderlich, entweder Polymere für alle Emissionsfarben (Rot, Grün, Blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Farbsättigung, Effizienz, operative Lebensdauer, um die wichtigsten zu nennen)
15 gerecht werden, oder weiß emittierende Polymere zur Verfügung zu stellen, die diesen Anforderungen genügen und die mit Farbfiltern in vollfarbigen Vorrichtungen verwendet werden können.

20 Als Polymere wurden verschiedene Materialklassen entwickelt. So kommen hierfür Poly-para-phenylenvinylene (PPV) in Betracht. Des Weiteren sind auch Polyfluoren- und Polyspirobifluoren-Derivate eine Möglichkeit, ebenso wie Polymere, die eine Kombination dieser beiden Strukturelemente enthalten. Im Allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Poly-para-phenyl (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich. Neben den oben bereits genannten Klassen kommen hier beispielsweise auch die so genannten
25 Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = LPPP), Polytetrahydropyrene, Polyindenofluorene oder Polydihydrophenanthrene in Frage.

Für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben ist es notwendig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO 02/077060). So ist in der Regel, ausgehend von einem blau emittierenden
30 Grundpolymer ("Backbone"), die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

Derzeit wird die Kommerzialisierung sowohl von einfarbigen als auch mehr- bzw.
35 vollfarbigen Displays basierend auf PLEDs erwogen. Einfarbige elektrolumineszierende Vorrichtungen können vergleichsweise einfach erzeugt werden, indem die Materialien durch Flächenbeschichtung aus Lösung (z. B. durch Spin-Coating, etc.) verarbeitet werden. Üblicherweise wird hier die Strukturierung, d. h. die Ansteuerung der einzelnen Bildpunkte, bei den "Zuleitungen", d. h. beispielsweise bei den Elektroden, durchgeführt. Bei mehr- bzw.
40 vollfarbigen Anzeigeelementen ist der Einsatz von Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldruck, Off-Set-Druck, Siebdruck, etc.) sehr wahrscheinlich. Dass dies erhebliche Probleme bereitet, ist alleine schon aus den Dimensionen verständlich: Es müssen Strukturen im

Bereich von einigen 10 µm bei Schichtdicken im Bereich von weniger als 100 nm bis zu wenigen µm geschaffen werden.

5 Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung vollfarbiger Displays unter Vereinfachung oder Umgehung aufwändiger Drucktechniken besteht darin, ein weiß emittierendes Polymer großflächig oder strukturiert aufzutragen und die einzelnen Farben daraus durch einen Farbfiler zu erzeugen, wie es bereits bei Flüssigkristallanzeigen (LCD) Stand der Technik ist.

10 Weiß emittierende Polymere können weiterhin Verwendung finden für monochrom weiße Displays. Des Weiteren ist die Verwendung weiß emittierender Polymere in Flüssigkristallanzeigen als Backlight möglich, sowohl für monochrome wie auch für mehrfarbige Displays. In der breitest möglichen Anwendung ist weiße Emission allgemein für Beleuchtungszwecke (Illumination) einzusetzen, da Weiß dem Sonnenlicht am ähnlichsten ist.

15 Wie man also sieht, besteht ein großer Bedarf an weiß emittierenden Polymeren. Es ist jedoch schwierig oder unmöglich, ein einzelnes Chromophor zu finden, das Licht im gesamten sichtbaren Bereich emittiert. Ohne in der Erfindung an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, lässt sich Weiß nicht einer bestimmten Wellenlänge bzw. einem bestimmten Wellenlängenbereich zuordnen, wie es für Rot, Grün und Blau zutrifft. Erst die
20 additive Farbmischung beispielsweise von emittiertem Licht der Primärfarben Rot, Grün und Blau oder einer Mischung von Komplementärfarben, beispielsweise Blau und Gelb, lässt das emittierte Licht in Summe weiß erscheinen.

25 Die meisten bekannten weiß emittierenden Polymer-Systeme sind daher Blends (Mischungen) aus einem blau emittierenden Polymer und einem geringen Anteil einer gelb bis rot emittierenden polymeren oder niedermolekularen Verbindung (z. B. US 6127693). Auch ternäre Blends, in denen dem blau emittierenden Polymer grün und rot emittierende
30 polymere oder niedermolekulare Verbindungen zugemischt sind, sind bekannt (z. B. Y. C. Kim *et al.*, *Polymeric Materials Science and Engineering* **2002**, 87, 286; T.-W. Lee *et al.*, *Synth. Metals* **2001**, 122, 437). Eine Zusammenfassung über solche Blends gibt S.-A. Chen *et al.*, *ACS Symposium Series* **1999**, 735 (Semiconducting Polymers), 163. In US 2004/0033388 werden weiß emittierende Blends aus einem blau emittierenden Polymer mit zwei oder mehr niedermolekularen Emittlern beschrieben, wobei die Dotanden in weniger
35 als 0.1 Gew.% verwendet werden. Dabei sind extrem hohe Spannungen nötig, so dass ein solches System für die praktische Anwendung ohne Nutzen ist.

Alle diese Blends, unabhängig davon, ob es sich um Blends mit Polymeren oder niedermolekularen Verbindungen handelt, haben zwei entscheidende Nachteile: Die
40 Polymere in Blends sind oft nicht ideal miteinander mischbar und neigen dadurch zu deutlich schlechterer Filmbildung und/oder Phasentrennung im Film. Die Bildung homogener Filme, wie sie für die Verwendung in Leuchtdioden essentiell sind, ist häufig nicht möglich. Außerdem besteht die Gefahr der Kristallisation oder der Migration der niedermolekularen

Verbindung, was zu einer verringerten Langzeitstabilität führt. Auch eine Phasentrennung in der Vorrichtung bei längerem Betrieb wird beobachtet und führt zur Verringerung der Lebensdauer und zu Farbinstabilitäten. In Bezug auf weiß emittierende PLEDs ist die Farbreinheit und die Farbstabilität der Vorrichtung einer der wichtigsten Aspekte. Auch hier sind Blends im Nachteil, da die einzelnen Blendkomponenten unterschiedlich schnell altern („differential ageing“) und damit zu einer Farbverschiebung führen. Deshalb sind Blends im Vergleich zu Copolymeren allgemein weniger geeignet für die Verwendung in PLEDs.

Weiterhin sind weiß emittierende Copolymere bekannt, deren weiße Emission sich aus einer blau emittierenden Einheit im Polymer und einem rot verschoben emittierenden Aggregat dieser Einheiten zusammensetzt. Die Effizienz der Emission ist bei Verwendung solcher Polymere allerdings so gering, dass solche Polymere für die praktische Anwendung nicht brauchbar sind. Ein Beispiel für ein solches Copolymer gibt US 2003/00081751; die weiße Emission setzt sich hier zusammen aus der blauen Emission des Polymergrundgerüsts und der rot verschobenen Emission bestimmter Carbazolaggregate, die zu hohem Anteil mit einpolymerisiert sind. Hier werden zwar die Nachteile vermieden, die die oben genannten Blends mit sich bringen. Allerdings wird für ein Device mit einem solchen Polymer eine Einsatzspannung von 9 V und eine Effizienz von nur 0.06 cd/A angegeben. Es wird jedoch nicht gelehrt, wie man mit der vorgeschlagenen Polymerzusammensetzung höhere Effizienzen und reduzierte Einsatz- und Betriebsspannungen erreichen kann. Ein weiteres Beispiel geben K. L. Paik *et al.* (*Optical Materials* **2002**, 21, 135). Auch hier beruht der rote Anteil der Emission auf einem Aggregat (Exciplex o. ä.). Der Nachteil ist auch hier deutlich zu sehen, da bei Spannungen unter 13 V die Emissionsfarbe blau ist und sich erst bei Spannungen über 13 V nach weiß verschiebt. Zhan *et al.* (*Synth. Met.* **2001**, 124, 323) untersuchten ein weiß emittierendes Copolymer aus Diethinylfluoren und Thiophen-Einheiten, wobei auch hier ein Exciplex an der Emission beteiligt ist. Die externe Quanteneffizienz beträgt nur 0.01 %, und eine Elektrolumineszenz ist erst ab einer Spannung von 11 V nachweisbar. Ein weiß emittierendes Copolymer mit Oxadiazol, Phenylenvinyl und Alkylether-Einheiten wird beschrieben von Lee *et al.* (*Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 308), wobei sich auch hier die Emission aus blauer Emission des Polymers und roter Emission eines angeregten Dimers zusammensetzt. Die maximale Effizienz beträgt nur 0.071 cd/A, die Betriebsspannungen sind sehr hoch und die Leuchtdiode zeigt eine große Abhängigkeit des Farborts von der Spannung.

Angesichts der hohen Spannungen und der schlechten Effizienzen in diesen Polymeren vermuten wir einen intrinsisch mit der Aggregat-Emission verbundenen Nachteil, nämlich, dass diese als Ladungsfänger (Traps) wirken. Diese Polymere sind alle für die technische Anwendung ungeeignet, da sie keine stabile weiße Emission über einen weiten Spannungsbereich zeigen, außerdem sehr schlechte Effizienzen zeigen und hohe Spannungen benötigen.

In US 2003/224208 werden nicht-konjugierte Polymere beschrieben, welche in die Seitenkette gebundene Triplett-Emitter enthalten. Es wird erwähnt, dass durch Verwendung

mehrerer verschiedener Metallkomplexe in einem Polymer auch weiße Emission erzeugt werden kann. Jedoch wird hier nicht gezeigt, welche Metallkomplexe hier sinnvoll kombiniert werden können und vor allem in welchen Anteilen diese Komplexe im Polymer vorhanden sein müssen, so dass auch der Fachmann aus den Ausführungen keine Lehre ziehen kann, wie aus diesen Polymeren weiße Emission erzeugt werden könnte. Insbesondere sind in den Ausführungsbeispielen weiß emittierende Polymere nur als Mischungen (Blends) aus zwei Polymeren unterschiedlicher Emissionsfarbe beschrieben, so dass es naheliegt, dass hier weiße Emission aus einem einzelnen Polymer nicht einfach zu erzeugen ist.

In EP 1424350 werden phosphoreszierende Polymere beschrieben, die blaue, grüne und rote Triplet-Emitter bzw. blaue / grüne und gelbe / rote Triplet-Emitter enthalten und damit in Summe weiße Emission zeigen können. Wie oben wird jedoch auch hier nicht gezeigt, welche Metallkomplexe hier sinnvoll verwendet werden können und in welchen Anteilen, so dass es auch hier für den Fachmann nicht möglich ist, die beschriebenen Polymere für weiße Emission erfolgreich in die Praxis umzusetzen. In dem einzigen Ausführungsbeispiel zu weiß emittierenden Polymeren wird nur ein sehr geringer Anteil (1 mol%) eines blau emittierenden Monomers, zusammen mit grün und rot emittierenden Monomeren, in einer nicht-konjugierten Matrix aus Carbazol verwendet. Mit diesem Polymer wird zwar weiße Emission erhalten, jedoch sind weder Effizienz noch Betriebsspannung oder Lebensdauer angegeben, so dass vermutet werden muss, dass diese Eigenschaften hier noch nicht zufriedenstellend sind und dass daher ein so geringer Anteil eines blau emittierenden Monomers und eine nicht-konjugierte Matrix aus Carbazol nicht für gute Eigenschaften geeignet sind.

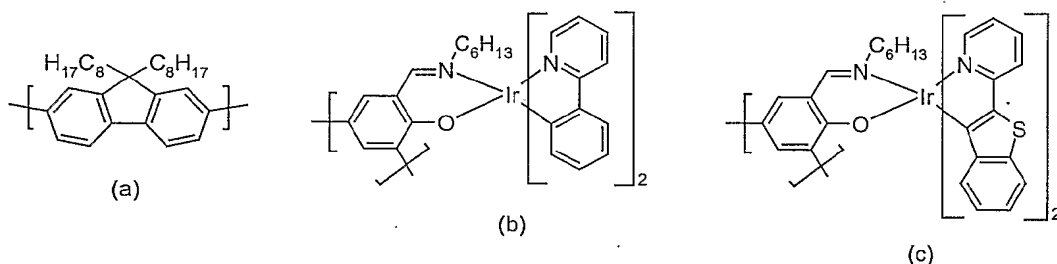
In WO 03/102109 werden weiß emittierende Copolymere beschrieben, die gleichzeitig Phosphoreszenz aus einem kovalent gebundenen Iridium-Komplex und Fluoreszenz aus der konjugierten Polymerhauptkette zeigen. Dabei wird ein Anteil des Triplet-Emitters von bevorzugt 0.01 bis 5 mol% angegeben. Alle Ausführungsbeispiele zeigen jedoch Polymeren, deren Anteil grün emittierender Triplet-Emitter bei 1 mol% und mehr, meist sogar bei 2 bis 4 mol%, liegt, so dass die Vermutung nahe liegt, dass der geringere Anteil nur zufällig aufgeführt ist. Es wird nicht ausgeführt, wie gezielt erreicht werden kann, dass die Polymere weiße Lumineszenz statt farbiger Phosphoreszenz zeigen, was ebenfalls in dieser Anmeldung mit dem gleichen Anteil derselben Monomere beschrieben ist, so dass auch der Fachmann keine Lehre daraus ziehen kann, welche Maßnahmen er zur Herstellung weiß emittierender Polymere ergreifen muss. So werden Beispiele aufgeführt, die sehr ähnliche Komplexe in gleicher Konzentration in ähnlichen Polymeren zeigen, wobei diese teilweise grüne oder rote Emission und in ähnlichen Fällen weiße Emission zeigen. Weiterhin ist erwähnt, dass die Kombination von Fluoreneinheiten mit rot emittierenden Triplet-Emittern immer zu vollständigem Energieübertrag und daher nicht zu weißer Emission führt. Dies legt nahe, dass so keine guten weiß emittierenden Polymere erhalten werden können, da der Rotanteil im Emissionsspektrum zu gering ist, wenn keine rot emittierenden Einheiten verwendet werden können. Die in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Polymere

zeigen zwar weiße Emission, jedoch ist die Effizienz in den wenigen Beispielen, in denen Elektrolumineszenzmessungen beschrieben sind, extrem niedrig und liegt im Bereich von weniger als 0.02 bis 0.2 cd/A bei Betriebsspannungen von ca. 12 V. Diese Polymere sind daher für die praktische Anwendung ungeeignet.

Aus dem oben beschriebenen Stand der Technik ist offensichtlich, dass es bislang noch keine Lösung gibt, wie hochwertige, weiß emittierende PLEDs erhalten werden können. Es besteht also weiterhin großer Bedarf an weiß emittierenden Polymeren, die gute Filmbildung zeigen, hohe Effizienzen und niedrige Betriebsspannungen aufweisen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass die unten näher beschriebenen Copolymere sehr effiziente weiße Emission bei guten Farbkoordinaten und niedriger Betriebsspannung zeigen. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind weiß emittierende Copolymere, enthaltend mindestens zwei verschiedene Wiederholeinheiten, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Wiederholeinheit, Einheit **B**, in einem Anteil von mindestens 10 mol% vorliegt und blaue Emission zeigt und die zweite Wiederholeinheit, Einheit **R**, in einem Anteil von 0.0005 bis 1 mol% vorliegt und rote Emission zeigt, mit der Maßgabe, dass diese Einheit **B** kein Carbazol ist, wenn es sich um ein nicht-konjugiertes phosphoreszierendes Polymer handelt; und ausgenommen ein Polymer aus den Wiederholeinheiten (a), (b) und (c),



wobei der Gehalt an Monomer (b) im Bereich von 2.32 bis 2.34 mol% und der Gehalt an Monomer (c) im Bereich von 0.174 bis 0.176 mol% liegt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind weiß emittierende Copolymere, enthaltend mindestens drei unterschiedliche Wiederholeinheiten, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Wiederholeinheit, Einheit **B**, in einem Anteil von mindestens 10 mol% vorliegt und blaue Emission zeigt, die zweite Wiederholeinheit, Einheit **G**, in einem Anteil von 0.001 bis 3 mol% im Polymer vorliegt und grüne Emission zeigt und die dritte Wiederholeinheit, Einheit **R**, in einem Anteil von 0.0005 bis 1 mol% vorliegt und rote Emission zeigt.

Diese Beschreibung schließt nicht aus, dass auch ein nicht-konjugiertes phosphoreszierendes Polymer Carbazol-Einheiten enthalten kann, wenn mindestens 10 mol% Einheiten **B** vorhanden sind, die von Carbazol verschieden sind.

In beiden oben beschriebenen Copolymeren ergibt der Anteil aller vorhandenen Wiederholeinheiten, also der Einheiten **B**, der Einheiten **R**, gegebenenfalls der Einheiten **G** und gegebenenfalls weiterer Wiederholeinheiten 100 mol%.

5 Weiße Emission ist definiert durch die CIE-Farbkoordinaten $x = 0.33$ und $y = 0.33$ (Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage von 1931). Der Farbeindruck kann jedoch individuell verschieden sein, so dass auch ein Wert, der in der Nähe dieses Bereiches liegt, immer noch den Eindruck weißer Emission hinterlassen kann. Unter weißer Emission im Sinne dieser Erfindung soll deshalb eine Emission verstanden
10 werden, deren Farbkoordinaten innerhalb einer Ellipse liegen, die von den Punkten mit den x / y -Farbkoordinaten von (0.22 / 0.24), (0.46 / 0.44), (0.28 / 0.38) und (0.37 / 0.28) aufgespannt wird. Bevorzugt emittieren die erfindungsgemäßen Polymere weißes Licht, das durch einen Farbort im Chromatizitätsdiagramm gemäß CIE 1931 definiert ist, wobei die Farbkoordinate x Werte von 0.28 bis 0.38 und die Farbkoordinate y unabhängig von x Werte
15 von 0.28 bis 0.38 annehmen kann.

Eine blau emittierende Wiederholeinheit **B** im Sinne dieser Erfindung ist so definiert, dass ein Film des Homopolymers dieser Einheit **B** Lumineszenz (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) zeigt und dass das Maximum der Emissionskurve eines Films eines
20 Polymers, das 10 mol% dieser Einheit **B** und 90 mol% 2,7-[2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren]ylen enthält, in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 490 nm liegt.

Eine grün emittierende Wiederholeinheit **G** im Sinne dieser Erfindung ist so definiert, dass das Maximum der Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzkurve eines Films eines Polymers, das
25 10 mol% dieser Einheit **G** und 90 mol% 2,7-[2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren]ylen enthält, in einem Wellenlängenbereich von 490 bis 570 nm liegt.

Eine rot emittierende Wiederholeinheit **R** im Sinne dieser Erfindung ist so definiert, dass das Maximum der Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzkurve eines Films eines Polymers, das
30 10 mol% dieser Einheit **R** und 90 mol% 2,7-[2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren]ylen enthält, in einem Wellenlängenbereich von 570 bis 700 nm liegt.

Es sei hier explizit darauf hingewiesen, dass auch Mischfarben, wie beispielsweise gelb oder orange im Sinne dieser Erfindung je nach ihrem Emissionsmaximum roter oder grüner
35 Emission zugerechnet werden sollen.

Die Grenzen, bei denen ein Polymer noch weiße Emission zeigt, sind dabei nicht starr zu sehen. So ist es beispielsweise möglich, dass ein Polymer, das außer blau emittierenden Einheiten noch 0.0005 bis 1 mol% grüne Einheiten enthält, deren Emissionsmaximum nach
40 der obigen Definition im Bereich von ca. 550 bis 570 nm liegt, immer noch weiße Emission mit guten Farbkoordinaten zeigt. Auch solche Polymere sind also Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugt sind Copolymere, in denen der Anteil der roten Wiederholeinheiten **R** kleiner ist als der Anteil der grünen Wiederholeinheiten **G**. Besonders bevorzugt liegt das Verhältnis von roten zu grünen Wiederholeinheiten (Einheiten **R** : **G**) im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 1.1. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis von roten zu grünen Wiederholeinheiten (Einheiten **R** : **G**) im Bereich von 1 : 20 bis 1 : 2.

Die erfindungsgemäßen Polymere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung verwendet konjugierte oder teilkonjugierte Copolymere. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung verwendet konjugierte Copolymere.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. auch sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette.

Hauptsächlich meint, dass natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Alkylenbrücken, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert. Unter einem teilkonjugierten Polymer im Sinne dieser Erfindung wird ein Polymer verstanden, das entweder in der Hauptkette längere konjugierte Abschnitte enthält, die durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen werden, oder das in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers längere konjugierte Abschnitte enthält.

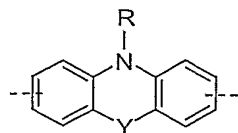
Die unterschiedlichen Wiederholeinheiten des Copolymers können aus verschiedenen Gruppen ausgewählt sein. Diese Struktureinheiten und deren Synthesen sind ausführlich in WO 02/077060, in WO 03/020790, in DE 10337346.2 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

Als blau emittierende Wiederholeinheiten **B** kommen typischerweise Einheiten in Frage, welche im Allgemeinen als Polymergrundgerüst („Backbone“) verwendet werden oder solche, welche als blaue Emmitter verwendet werden. Dies sind im Allgemeinen solche, welche mindestens eine aromatische oder andere konjugierte Struktur aufweisen, aber die Emissionsfarbe nicht ins Grüne oder ins Rote verschieben. Bevorzugt sind aromatische Strukturen mit 4 bis 40 C-Atomen, aber auch Stilben- und Tolan-Derivate und gewisse Bis(styryl)arylen-Derivate. Dies sind beispielsweise folgende Strukturelemente, die substituiert, beispielsweise durch eine oder mehrere Gruppen mit 1 bis 40 C-Atomen, oder unsubstituiert sein können: 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-

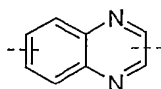
naphthyliden-, 4,4'-Stilbenderivate, 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate (z. B. gemäß EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026, WO 00/46321), Spirobifluorenderivate (z. B. gemäß EP 0707020, EP 0894107, WO 03/020790, WO 02/077060),
5 5,7-Dihydrodibenzoxepinderivate, cis- und trans-Indenofluorenderivate (z. B. gemäß WO 04/041901, EP 03014042.0) und 9,10-Dihydrophenanthrenderivate (z. B. gemäß DE 10337346.2). Neben diesen Klassen kommen hier beispielsweise auch die so genannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = LPPP) bzw. Ausschnitte aus solchen Polymeren (z. B. gemäß WO 92/18552), aber auch Ansa-Strukturen enthaltende PPPs (z. B. gemäß
10 EP 690086) in Frage. Auch Bis(styryl)arylen-Derivate, die nicht elektronenreich sind, können hierfür verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, wenn statt einer mehrere verschiedene solcher blau emittierenden Wiederholeinheiten **B** in einem Polymer verwendet werden.

15 Falls das Polymer grün emittierende Wiederholeinheiten **G** enthält, kommen hierfür bevorzugt Einheiten in Frage, welche mindestens eine aromatische oder sonstige konjugierte Struktur aufweisen und die Emissionsfarbe ins Grüne verschieben. Bevorzugte Strukturen für grün emittierende Wiederholeinheiten **G** sind ausgesucht aus den Gruppen der elektronenreichen Bis-styrylarylene und Derivate dieser Strukturen. Ohne dabei an eine
20 bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass allgemein eine elektronenschiebende Substitution zu einer Grünverschiebung der Emission dieser Einheiten führt. Weitere bevorzugte grün emittierende Wiederholeinheiten sind ausgewählt aus den Gruppen der Benzothiadiazole und entsprechender Sauerstoffderivate, der Chinoxaline, der Phenothiazine, der Phenoxazine, der Dihydrophenazine, der
25 Bis(thienyl)arylene, der Oligo(thienylene) und der Phenazine. Dabei ist es auch zulässig, dass statt einer grün emittierenden Wiederholeinheit **G** mehrere verschiedene solcher Wiederholeinheiten verwendet werden, wobei dann der Gesamtanteil der grün emittierenden Wiederholeinheiten **G** maximal 3 mol% beträgt.

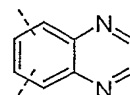
Besonders bevorzugte Strukturen, die sich als grün emittierende Wiederholeinheiten **G** eignen, sind Strukturen gemäß Formeln (I) bis (XII), die substituiert, beispielsweise durch
30 eine oder mehrere organische Gruppen mit 1 bis 40 C-Atomen, oder unsubstituiert sein können,



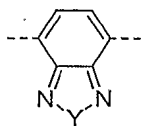
Formel (I)



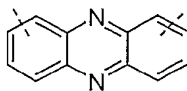
Formel (II)



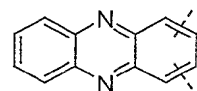
Formel (III)



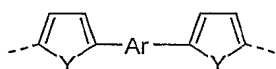
Formel (IV)



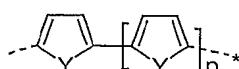
Formel (V)



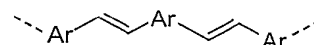
Formel (VI)



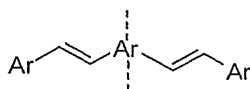
Formel (VII)



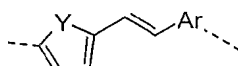
Formel (VIII)



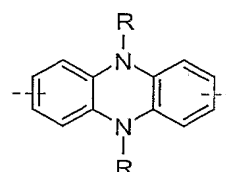
Formel (IX)



Formel (X)



Formel (XI)



Formel (XII)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S oder O;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 3 bis 30 C-Atomen, das unsubstituiert oder durch Fluor oder durch einen oder mehrere Substituenten R, OR oder NR₂ substituiert sein kann, bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Phenyle, Biphenyle, Fluorene, Spirobifluorene, Thiophene, Furane oder Pyrrole, mit der Vorgabe, dass in den Formeln (IX) und (X) mindestens eine Einheit Ar eine elektronenreiche aromatische Einheit ist bzw. durch elektronenreiche Substituenten substituiert ist; dies wird bevorzugt dadurch erreicht, dass diese Einheit ausgesucht ist aus den Strukturen der substituierten oder unsubstituierten Thiophene, Furane oder Pyrrole oder dass diese Einheit eine Phenylgruppe ist, die mit mindestens einer Alkoxy-, Aryloxy- oder substituierten oder unsubstituierten Aminogruppe oder auch mehreren gleichen oder verschiedenen solcher Gruppen substituiert ist;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine

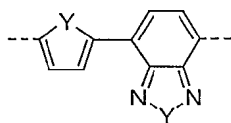
substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3;

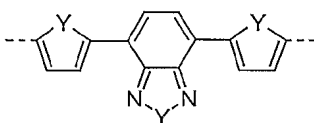
dabei deuten die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung im Polymer an; sie stehen hier nicht für eine Methylgruppe.

Als rot emittierende Wiederholeinheiten **R** kommen bevorzugt Einheiten in Frage, welche mindestens eine aromatische oder sonstige konjugierte Struktur aufweisen und die Emissionsfarbe ins Rote verschieben. Bevorzugte Strukturen für rot emittierende Wiederholeinheiten **R** sind solche, in denen elektronenreiche Einheiten, wie beispielsweise Thiophen, mit grün emittierenden elektronenarmen Einheiten, wie beispielsweise Chinoxalin oder Benzothiadiazol, kombiniert sind. Weitere bevorzugte rot emittierende Wiederholeinheiten **R** sind Systeme aus mindestens vier, bevorzugt mindestens fünf, kondensierten, gegebenenfalls substituierten aromatischen Einheiten, wie beispielsweise Rubrene, Pentacene oder Perylene, die bevorzugt substituiert sind, oder konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptorsubstituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die bevorzugt substituiert sind. Dabei ist es auch zulässig, dass statt einer rot emittierenden Wiederholeinheit **R** mehrere unterschiedliche solcher Wiederholeinheiten verwendet werden, wobei dann der Gesamtanteil der rot emittierenden Wiederholeinheiten **R** maximal 1 mol% beträgt.

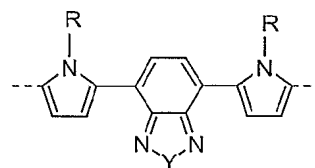
Besonders bevorzugte Strukturen, die sich als rot emittierende Wiederholeinheiten **R** eignen, sind Strukturen gemäß Formeln (XIII) bis (XX), die substituiert, beispielsweise durch eine oder mehrere organische Gruppen mit 1 bis 40 C-Atomen, oder unsubstituiert sein können,



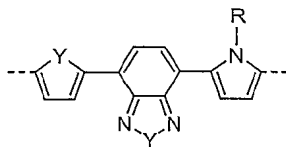
Formel (XIII)



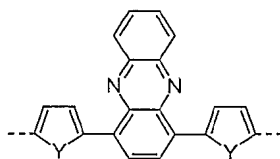
Formel (XIV)



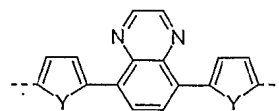
Formel (XV)



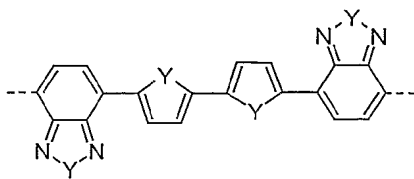
Formel (XVI)



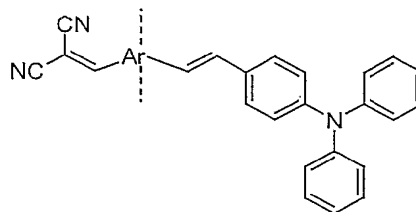
Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)



Formel (XX)

wobei die Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

Als blau, grün, und rot emittierende Struktureinheiten **B**, **G** und **R** kommen prinzipiell auch statt der oben genannten Einheiten oder zusätzlich dazu Einheiten in Frage, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Diese Einheiten werden im Folgenden als Triplett-Emitter bezeichnet. Die Verwendung derartiger Metallkomplexe in niedermolekularen OLEDs ist beispielsweise in M. A. Baldo *et al.* (*Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6) beschrieben. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten. Besonders geeignet hierfür sind Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle beinhalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt scheinen entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt), insbesondere Ir oder Pt, enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und WO 04/026886 beschrieben sind. Entsprechende Monomere, die beispielsweise durch Suzuki-Kupplung einpolymerisiert werden können, sind in WO 02/068435 beschrieben. Die Farben der Komplexe werden dabei in erster Linie durch das verwendete Metall, durch die genaue Ligandenstruktur und durch die Substituenten am Liganden bestimmt. Es sind sowohl grün als auch rot und blau emittierende Komplexe bekannt. So emittiert beispielsweise unsubstituiertes Tris(phenylpyridyl)-iridium(III) grünes Licht, während elektronenschiebende Substituenten in para-Stellung zum koordinierenden Kohlenstoffatom (z. B. Diarylamino-Substituenten) die Emission ins Orange-Rote verschieben. Weiterhin sind Derivate dieses Komplexes mit variiertem Ligandenstruktur bekannt, die zu orange oder tieferer Emission führen. Beispiele für solche Liganden sind 2-Phenylisochinolin, 2-Benzothienylpyridin oder 2-Naphthylpyridin. Blau emittierende Komplexe werden beispielsweise erhalten, indem der Tris(phenylpyridyl)-iridium(III)-Grundkörper mit elektronenziehenden Substituenten, wie beispielsweise mehreren Fluor- und/oder Cyanogruppen, substituiert wird. Werden als rot emittierende Einheiten also beispielsweise Triplett-Emitter verwendet und als grün und blau emittierende Einheiten solche, die aus dem Singulett-Zustand Licht emittieren, so zeigt das Polymer in der Summe also eine Mischung aus Elektrofluoreszenz und Elektrophosphoreszenz und kann bei geeigneter Zusammensetzung weiße Emission zeigen. Werden nur Triplett-Emitter für alle Emissionsfarben verwendet, so zeigt das

Polymer nur Elektrophosphoreszenz. Werden nur Singulett-Emitter für alle Emissionsfarben verwendet, so zeigt das Polymer nur Elektrofluoreszenz.

Weiterhin bevorzugt sind weiß emittierende Copolymere, die außer den genannten
5 Wiederholeinheiten weitere Wiederholeinheiten enthalten, die entweder keine Fluoreszenz zeigen oder deren Maximum der Fluoreszenzkurve in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 490 nm liegt. Die Verwendung solcher Wiederholeinheiten kann beispielsweise sinnvoll sein, um den Lochtransport, die Lochinjektion, den Elektronentransport und/oder die Elektroneninjektion zu unterstützen. Im Sinne dieses Anmeldetextes soll unter solchen
10 Strukturelementen Folgendes verstanden werden: Würde man aus diesen Strukturelementen Homopolymere oder -oligomere erzeugen, hätten diese, zumindest für einen Ladungsträger, d. h. entweder für Elektronen oder Löcher, eine höhere Ladungsträgermobilität, als dies bei einem Polymer der Fall ist, welches ausschließlich aus Strukturelementen besteht, welche oben als „blau emittierende“ bzw. Backbone-Strukturen
15 beschrieben sind. Bevorzugt ist die Ladungsträgermobilität (gemessen in $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) mindestens um einen Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens um einen Faktor 50 größer.

Wiederholeinheiten, die den Lochtransport und/oder die Lochinjektion verbessern, sind
20 vorzugsweise ausgesucht auf den Gruppen der Triarylaminderivate, Triarylphosphinderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-*p*-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchst liegendes besetztes Molekülorbital); diese können
25 jeweils substituiert, beispielsweise durch eine oder mehrere organische Gruppen mit 1 bis 40 C-Atomen, oder unsubstituiert sein. Bevorzugt führen diese Einheiten zu einem HOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuum), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

Strukturelemente, die den Elektronentransport und/oder die Elektroneninjektion verbessern, sind bevorzugt ausgesucht aus den Gruppen der Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Triazinderivate und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit niedrig liegendem
30 LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); diese können substituiert, beispielsweise durch eine oder mehrere organische Gruppen mit 1 bis 40 C-Atomen, oder unsubstituiert sein. Bevorzugt führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von mehr
35 als 2.7 eV (gegen Vakuum), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

Weitere Strukturelemente können verwendet werden, um den Singulett-Triplett-Transfer im
40 Polymer zu unterstützen. Solche Gruppen werden v. a. dann eingesetzt, wenn mindestens eine der rot, grün und/oder blau emittierenden Struktureinheiten einen Triplett-Emitter enthält. Bevorzugte Gruppen hierfür sind Carbazoleinheiten, insbesondere überbrückte

Carbazoldimereinheiten, wie in den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 10304819.7 und DE 10328627.6 beschrieben.

Überraschend wurde gefunden, dass stabile weiße Emission besonders gut mit einem unerwartet geringen Anteil an grün und rot emittierenden Wiederholeinheiten **G** und **R** erreicht wird. So beträgt der Anteil blau emittierender Wiederholeinheiten **B** bevorzugt mindestens 20 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederholeinheiten **G** bevorzugt bis maximal 2 mol%, der Anteil rot emittierender Wiederholeinheiten **R** bevorzugt 0.0005 bis 0.5 mol%, und das Verhältnis der rot emittierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten **R** : **G**) liegt bevorzugt im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 1.1.

Besonders bevorzugt beträgt der Anteil blau emittierender Wiederholeinheiten **B** mindestens 30 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederholeinheiten **G** 0.005 bis 1 mol%, der Anteil rot emittierender Wiederholeinheiten **R** 0.001 bis 0.3 mol%, und das Verhältnis der rot emittierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten **R** : **G**) liegt bevorzugt im Bereich von 1 : 30 bis 1 : 1.5.

Ganz besonders bevorzugt beträgt der Anteil blau emittierender Wiederholeinheiten **B** mindestens 50 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederholeinheiten **G** 0.01 bis 0.5 mol%, der Anteil rot emittierender Wiederholeinheiten **R** 0.002 bis 0.1 mol%, insbesondere 0.002 bis 0.05 mol%, und das Verhältnis der rot emittierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten **R** : **G**) liegt bevorzugt im Bereich von 1 : 20 bis 1 : 2.

Es kann auch bevorzugt sein, wenn der Anteil blau emittierender Wiederholeinheiten **B** im Polymer bis zu 99 mol% und mehr beträgt.

Ohne damit an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass der überraschend gute partielle Energieübertrag von blau auf grün und von grün auf rot und der daraus folgende überraschend geringe Anteil an rot und grün emittierenden Einheiten in konjugierten Polymeren durch eine hohe Konjugation entlang der Polymerkette erzeugt wird. In Polymer-Blends liegen die Anteile des rot emittierenden Polymers (und falls vorhanden des grün emittierenden Polymers) häufig deutlich höher.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können, ist beispielsweise ausführlich in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337077.3 beschrieben. Auch ist es möglich, bestimmte Einheiten, beispielsweise rot und/oder grün emittierende Einheiten, als Endgruppe an die Polymerkettenenden einzubauen. Durch das Verwenden verschiedener Strukturelemente

können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe, Ladungsinjektions- und -transporteigenschaften, elektrooptische Charakteristik, etc. eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation der Monomere hergestellt. Die Art der Polymerisationsreaktion ist nicht entscheidend. Es haben sich hier jedoch, insbesondere für konjugierte Polymere, einige Typen besonders bewährt, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen:

- (A) Polymerisation gemäß SUZUKI,
- (B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO,
- (C) Polymerisation gemäß STILLE.

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail in WO 04/037887 beschrieben. Nach diesen Methoden kann auch die Synthese teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere durchgeführt werden, indem entsprechende Monomere verwendet werden, die nicht durchgängig konjugiert sind. Für teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere kommen aber auch andere Synthesemethoden in Frage, wie sie allgemein aus der Polymerchemie geläufig sind, wie beispielsweise allgemein Polykondensationen oder Polymerisationen, die beispielsweise über die Reaktion von Alkenen ablaufen und zu Polyethylen-Derivaten im weitesten Sinne führen, die dann die Chromophore in den Seitenketten gebunden enthalten.

Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen gegenüber den oben genannten weiß emittierenden Polymer-Blends und den oben genannten weiß emittierenden Copolymeren folgende überraschende Vorteile auf:

- (1) Die erfindungsgemäßen Copolymere bilden deutlich homogenere Filme im Vergleich zu Polymer-Blends gemäß Stand der Technik. Sie lassen keine Phasenseparation erkennen und sind daher auch langlebiger in ihrer Anwendung. Daher sind sie besser für die Verwendung in PLEDs geeignet.
- (2) Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen deutlich höhere Leuchteffizienzen und deutlich niedrigere Betriebsspannungen in der Anwendung auf, insbesondere im Vergleich zu Polymeren, deren weiße Emission auf Aggregaten beruht. Aber auch im Vergleich zu Polymeren, die gleichzeitig Fluoreszenz und Phosphoreszenz zeigen, wie beispielsweise in WO 03/102109 beschrieben, bei denen der Anteil des grünen Emitters deutlich höher ist als bei den erfindungsgemäßen Polymeren, ist die Effizienz um einen Faktor von bis zu mehr als 50 höher. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, PDA, etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant ist.
- (3) Die Zugänglichkeit von reiner weißer Emission ist bei den erfindungsgemäßen Copolymeren mindestens gleichwertig oder besser als der Stand der Technik.

Insbesondere verschiebt sich bei den erfindungsgemäßen Copolymeren der Farbpunkt nur geringfügig in Abhängigkeit der Betriebsspannung oder in Abhängigkeit der Betriebsdauer, was keinesfalls erwartungsgemäß und damit überraschend ist. Dies ist essentiell für die Anwendung dieser Copolymere.

- 5 (4) Die Effizienz bleibt auch bei hohen Spannungen und damit hohen Helligkeiten fast konstant, wodurch diese Polymere auch für Verwendung in Anzeigeelementen mit so genannter Passiv-Matrix-Ansteuerung geeignet sind.

10 Es kann außerdem bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen Polymere nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise den Ladungstransport und/oder das Ladungsgleichgewicht verbessern oder den Transfer vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflussen oder selber emittieren. So kann es beispielsweise bevorzugt sein, in ein Polymer, das blau und rot emittierende
15 Einheiten enthält, noch grün emittierende Verbindungen einzumischen, um den Grün-Anteil im Spektrum zu erhöhen. Aber auch elektronisch inaktive Substanzen können sinnvoll sein, um beispielsweise die Morphologie des gebildeten Polymerfilms oder die Viskosität von Polymerlösungen zu beeinflussen. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

20 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Copolymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise in WO 02/072714, in WO 03/019694 und in der darin zitierten Literatur beschrieben. Diese
25 Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z. B. InkJet Printing, Siebdruck, etc.).

30 Die erfindungsgemäßen Copolymere und Blends können in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich in WO 04/037887 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten PLEDs oder Displays.

35 Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder
40 Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Copolymers oder Blends in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Copolymere in der emittierenden Schicht verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere oder Blends enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein, bevorzugt eine lichtemittierende Schicht.

Eine Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen PLED in einem monochrom weiß emittierenden Display.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen PLED in einem monochrom farbigen, mehrfarbigen oder vollfarbigen Display, wobei die Farbe durch Verwendung eines Farbfilters auf der weiß emittierenden PLED erzeugt wird. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen PLED für Beleuchtungszwecke.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen PLED als Backlight in einem Flüssigkristall-Display (LCD).

Gegenstand der Erfindung sind also weiterhin weiß emittierende Displays enthaltend eine erfindungsgemäße PLED, farbige, mehrfarbige oder vollfarbige Displays unter Verwendung eines Farbfilters auf einer erfindungsgemäßen PLED, Beleuchtungselemente, enthaltend eine erfindungsgemäße PLED, und Flüssigkristall-Displays, enthaltend als Backlight eine erfindungsgemäße PLED.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Diese Erfindung kann ohne weiteres erfinderisches Zutun beispielsweise auch auf weiß emittierende Dendrimere oder Oligomere übertragen werden. Ebenso ist es für den Fachmann ohne erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere oder Blends auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), organische Laserdioden (O-Laser), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), in organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs) oder in organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), um nur einige Anwendungen zu nennen. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere oder Blends in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie die Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

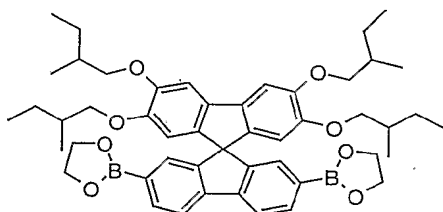
Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den

aufgeführten Beispielen ohne weiteres erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße organische Halbleiter herstellen und diese in organischen elektronischen Vorrichtungen anwenden.

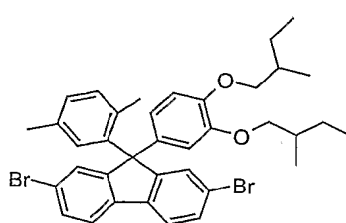
5 Beispiele

Beispiel 1: Monomersynthesen

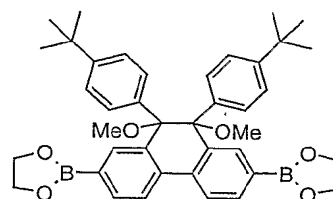
Die Strukturen der für die erfindungsgemäßen Polymere verwendeten Monomere sind im Folgenden abgebildet. Ebenso ist deren Emissionsfarbe im Polymer (gemäß der Definition in der Beschreibung) notiert. Die Synthesen sind in WO 03/020790 und in DE 10337346.2 beschrieben.



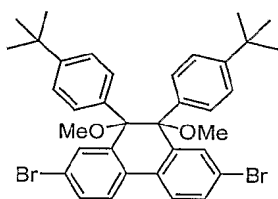
M1 (blau)



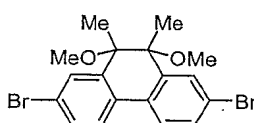
M2 (blau)



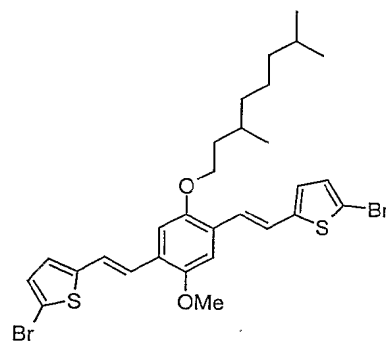
M3 (blau)



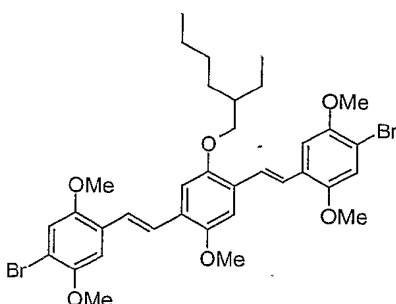
M4 (blau)



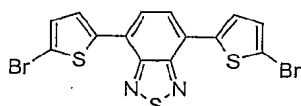
M5 (blau)



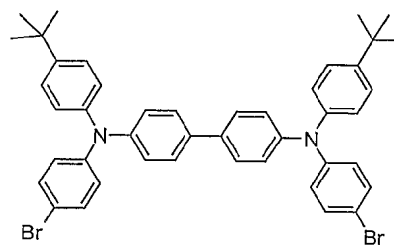
M6 (grün)



M7 (grün)

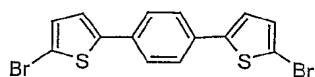


M8 (rot)

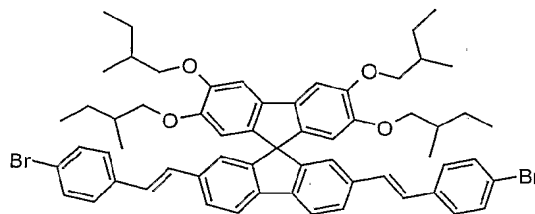


M9 (blau, Lochleiter)

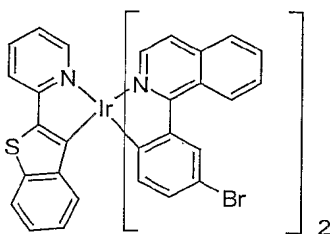
18



M10 (grün)



M11 (blau)



M12 (rot)

Beispiel 2: Polymersynthesen

- 5 Die Polymere wurden durch SUZUKI-Kupplung gemäß WO 03/048225 synthetisiert. Die Zusammensetzung der synthetisierten Polymere **P1** bis **P9** (Beispiele 4 bis 12) ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 3: Herstellung der PLEDs

- 10 Alle Polymere wurden für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Die PLEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (von H. C. Starck, Goslar). Als Kathode wurde in allen Fällen Ba/Ag (von Aldrich) verwendet. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist bereits in WO 04/037887 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.
- 15 Die wichtigsten Device-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere (Farbe, Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer) sind in Tabelle 1 aufgeführt.
- Wie leicht aus diesen Angaben zu erkennen ist, übertrifft die Effizienz aller erfindungsgemäßen Polymere die Effizienz der Copolymere gemäß dem Stand der Technik um ein Vielfaches, und auch die Betriebsspannungen sind deutlich niedriger. So ist
- 20 beispielsweise für das Copolymer in US 2003/00081751 eine Effizienz von 0.06 cd/A angegeben, was erkennen lässt, dass die erfindungsgemäßen Copolymere den Stand der Technik um einen Faktor von bis zu mehr als 100 übertreffen. Für dieses Polymer gemäß dem Stand der Technik ist eine Einsatzspannung von 9 V angegeben, während die erfindungsgemäßen Polymere bei 100 cd/m² in der Regel Spannungen in der
- 25 Größenordnung von nur 4 – 5 V aufweisen. Ebenso ist die Effizienz ein Vielfaches höher als bei Polymeren gemäß dem Stand der Technik, die einen deutlich höheren Anteil eines grün phosphoreszierenden Emitters enthalten (WO 03/102109) und insgesamt weiße Emission zeigen.

	Anteil der Monomere in der Polymerisation [mol%]											GPC ^a		Elektrolumineszenz			
Bsp.	Poly.	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Weiteres Monomer	M _w	M _n	Max. Eff. ^b [cd/A]	U ^c [V]	CIE-Koordinaten ^d	Lebensdauer ^e [h]
4	P1	50	39.88				0.1		0.02	10		672	225	7.89	4.4	0.37/0.39	1100
5	P2	50	39.88					0.1	0.02	10		853	125	6.50	4.2	0.32/0.32	450
6	P3			50	39.88		0.1		0.02	10		95	37	5.20	5.6	0.36/0.38	450
7	P4	50				39.88	0.1		0.02	10		317	101	8.25	4.2	0.40/0.41	2500
8	P5	50	29.98						0.02	10	10 M11	501	152	5.02	4.3	0.31/0.32	750
9	P6	50	29.94				0.05		0.01	10	10 M11	762	108	7.85	4.1	0.37/0.42	1400
10	P7	50	39.88						0.02	10	0.1 M10	983	201	4.69	4.5	0.30/0.27	n. d.
11	P8	50	39.88				0.1			10	0.02 M12	283	105	7.16	4.0	0.32/0.44	1600
12	P9	50	29.88				0.1		0.02	10	10 M11	624	146	8.06	3.9	0.43/0.44	10000

Tabelle 1: Beispiele 4 bis 12: Eigenschaften verschiedener erfindungsgemäßer weiß emittierender Copolymere P1 bis P9.

^a GPC Messungen: THF; 1 mL/min, Plgel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion gegen Polystyrol geeicht; Angabe in kDa.

^b Max. Eff.: Maximale Effizienz, gemessen in cd/A.

^c Spannung bei einer Helligkeit von 100 cd/m².

^d CIE-Koordinaten: Farbkoordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage 1931.

^e Lebensdauer: Zeit bis zum Abfall der Helligkeit auf 50 % der Anfangshelligkeit (extrapoliert auf eine Anfangshelligkeit von 100 cd/m²).

Beispiel 13: Abhängigkeit der Emissionsfarbe von der Helligkeit

Für Polymer **P1** (Beispiel 4) wurde die Emissionsfarbe in Abhängigkeit der Helligkeit für zwei unterschiedliche Helligkeiten (100 cd/m^2 und 2000 cd/m^2) gemessen. Für die praktische Anwendung ist es wichtig, dass sich die Farbe in Abhängigkeit der Helligkeit nur wenig ändert. Die erhaltenen Elektrolumineszenzspektren sind in Figur 1 gezeigt:

Man sieht, dass bei höherer Helligkeit die Emission im roten Bereich des Spektrums zwar etwas abnimmt, aber diese Farbverschiebung ist gering (Verschiebung der Farbkoordinaten von x/y 0.37 / 0.39 bei 100 cd/m^2 zu x/y 0.35 / 0.42 bei 2000 cd/m^2). Diese Farbverschiebung kann toleriert werden, und das Polymer kann als überwiegend farbkonstant in Abhängigkeit der Helligkeit bzw. der Betriebsspannung angesehen werden. Dies ist ein deutlicher Vorteil im Vergleich zu Copolymeren gemäß dem Stand der Technik. So wird beispielsweise in K. L. Paik *et al.*, *Optical Materials* **2002**, *21*, 135 ein Polymer beschrieben, das bei Spannungen über 13 V (was an sich schon für die praktische Anwendung unbrauchbar ist) weiße Emission zeigt, während unterhalb dieser Spannung die Emissionsfarbe blau ist, das also eine extreme Abhängigkeit der Emissionsfarbe von der Betriebsspannung (und somit auch von der Helligkeit) zeigt.

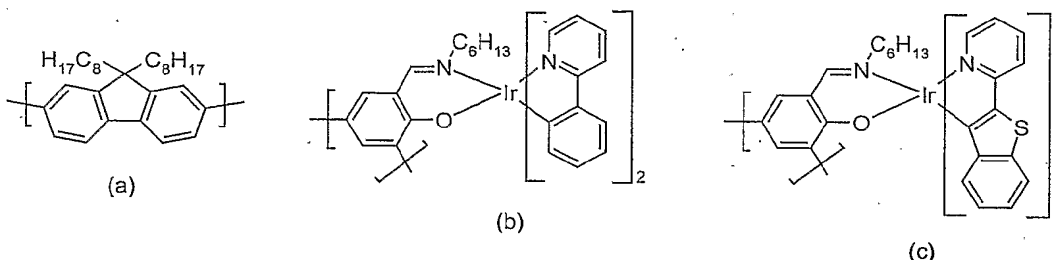
Beispiel 14: Emissionsfarbe in Abhängigkeit der Betriebsdauer

Für Polymer **P1** (Beispiel 4) wurde die Emissionsfarbe in Abhängigkeit der Betriebsdauer bestimmt. Dafür wurde das Elektrolumineszenzspektrum einer frisch gebauten PLED gemessen. Dann wurde die PLED bei konstanter Stromdichte (10 mA/cm^2) so lange betrieben, bis die Helligkeit auf 50 % der Anfangshelligkeit abgefallen war, und das Elektrolumineszenzspektrum wurde erneut gemessen. Die beiden Spektren sind in Figur 2 gezeigt:

Dabei sieht man, dass das Spektrum in Abhängigkeit der Betriebsdauer praktisch unverändert ist (Verschiebung der x/y -Farbkoordinaten von 0.37 / 0.39 vor Betrieb zu 0.38 / 0.40 nach Betrieb), die Emissionsfarbe also konstant über die Betriebsdauer ist. Dies ist ein weiterer essenzieller Aspekt für die praktische Anwendbarkeit des Polymers. Auch hier bieten die erfindungsgemäßen Polymere einen entscheidenden Vorteil gegenüber Polymeren und insbesondere Blends gemäß dem Stand der Technik. Gerade Blends sind dafür bekannt, dass die einzelnen Blendkomponenten im Betrieb unterschiedlich schnell altern („differential ageing“), so dass sich während der Betriebsdauer die Farbe oft beträchtlich verschiebt. Solche Blends sind für die praktische Anwendung deshalb nicht zu gebrauchen. So zeigt beispielsweise ein weiß emittierender Blend aus einem blauen Polymer (enthaltend 50 mol% **M1**, 37.5 mol% **M2** und 12.5 mol% **M9**), dem 0.4 % eines orange PPV (Polyphenylenvinyl) zugemischt wurden, die anfänglichen x/y -Farbkoordinaten von 0.29 / 0.37. Diese Farbe verschiebt sich nach Betrieb der PLED zu den Farbkoordinaten 0.36 / 0.45. Eine solche Farbverschiebung ist in der Anwendung nicht zu tolerieren.

Patentansprüche

1. Weiß emittierende Copolymere, enthaltend mindestens zwei verschiedene Wiederholeinheiten, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Wiederholeinheit, Einheit **B**, in einem Anteil von mindestens 10 mol% vorliegt und blaue Emission zeigt und die zweite Wiederholeinheit, Einheit **R**, in einem Anteil von 0.0005 bis 1 mol% vorliegt und rote Emission zeigt, mit der Maßgabe, dass diese Einheit **B** kein Carbazol ist, wenn es sich um ein nicht-konjugiertes phosphoreszierendes Polymer handelt; und ausgenommen ein Polymer aus den Wiederholeinheiten (a), (b) und (c),

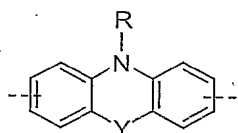


wobei der Gehalt an Monomer (b) im Bereich von 2.32 bis 2.34 mol% und der Gehalt an Monomer (c) im Bereich von 0.174 bis 0.176 mol% liegt,

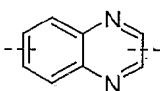
2. Weiß emittierende Copolymere gemäß Anspruch 1, enthaltend mindestens drei unterschiedliche Wiederholeinheiten, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Wiederholeinheit, Einheit **B**, in einem Anteil von mindestens 10 mol% vorliegt und blaue Emission zeigt, die zweite Wiederholeinheit, Einheit **G**, in einem Anteil von 0.001 bis 3 mol% im Polymer vorliegt und grüne Emission zeigt und die dritte Wiederholeinheit, Einheit **R**, in einem Anteil von 0.0005 bis 1 mol% vorliegt und rote Emission zeigt.
3. Copolymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der roten Wiederholeinheiten **R** kleiner ist als der Anteil der grünen Wiederholeinheiten **G**.
4. Copolymere gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von roten zu grünen Wiederholeinheiten (Einheiten **R** : **G**) im Verhältnis von 1 : 50 bis 1 : 1.1 liegt.
5. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie konjugiert sind.
6. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die blau emittierende Wiederholeinheit **B** ausgewählt ist aus den Strukturelementen der 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenylyl-, 4,4''-Terphenylyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylyl-, 4,4'-Stilbenderivate, 4,4'-Tolanderivate, 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, Spirobifluorenderivate, 5,7-Dihydrodibenzoxepinderivate, cis- und trans-

Indenofluorenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate und Bis(styryl)arylene, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

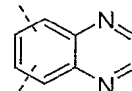
7. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die grün emittierende Wiederholeinheit **G** ausgesucht ist aus den Gruppen der elektronenreichen Bis(styryl)arylene und entsprechender erweiterter Strukturen, der Benzothiadiazole, der Chinoxaline, der Phenothiazine, der Dihydrophenazine, der Bis(thienyl)arylene, der Oligo(thienylene), der Phenazine und entsprechender Derivate, die Sauerstoff statt Schwefel enthalten.
8. Copolymere gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die grün emittierenden Wiederholeinheiten **G** ausgesucht sind aus den Einheiten gemäß Formel (I) bis (XII), die substituiert oder unsubstituiert sein können:



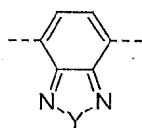
Formel (I)



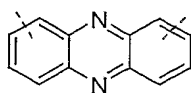
Formel (II)



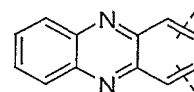
Formel (III)



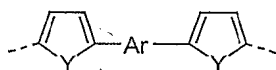
Formel (IV)



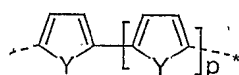
Formel (V)



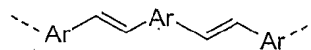
Formel (VI)



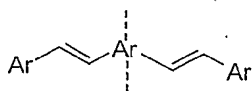
Formel (VII)



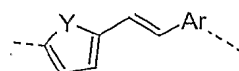
Formel (VIII)



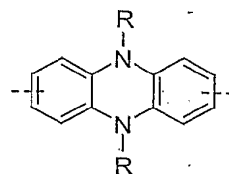
Formel (IX)



Formel (X)



Formel (XI)



Formel (XII)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S oder O;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 3 bis 30 C-Atomen, das unsubstituiert oder durch Fluor oder durch einen oder mehrere Reste R, OR oder NR₂ substituiert sein kann, mit der Vorgabe, dass in den Formeln (IX) und (X) mindestens eine

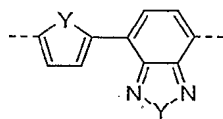
Ar-Einheit eine elektronenreiche aromatische Einheit ist bzw. durch elektronenreiche Substituenten substituiert ist;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können;

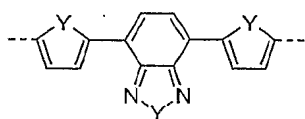
p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5; dabei deuten die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung im Polymer an.

9. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die rot emittierende Wiederholeinheit **R** aufgebaut ist aus einer Kombination elektronenreicher Einheiten und grün emittierender elektronenarmer Einheiten oder ein aromatisches System mit mindestens vier kondensierten aromatischen Ringen oder ein konjugiertes Push-Pull-System oder ein Squarin oder ein Chinacridon ist.

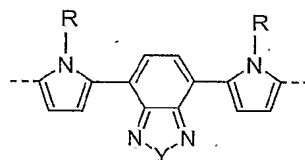
10. Copolymere gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die rot emittierenden Wiederholeinheiten **R** ausgesucht sind aus den Einheiten gemäß Formel (XIII) bis (XX), die substituiert oder unsubstituiert sein können:



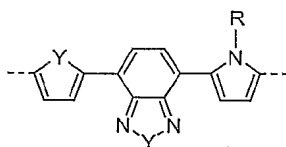
Formel (XIII)



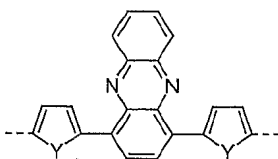
Formel (XIV)



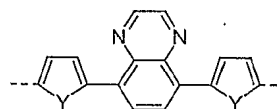
Formel (XV)



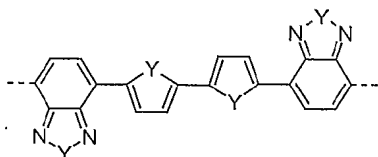
Formel (XVI)



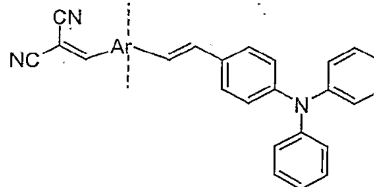
Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)



Formel (XX)

wobei die Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 8 definiert.

11. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als blau, grün und/oder rot emittierende Wiederholeinheit **B**, **G** und/oder **R** Einheiten verwendet werden, die Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen.

12. Copolymere gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese Einheiten Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten.

13. Copolymere gemäß Anspruch 12; dadurch gekennzeichnet, dass diese Elemente ausgewählt sind aus Elementen der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt).

14. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als eine blau emittierende Wiederholeinheit **B** verwendet wird und/oder dass mehr als eine grün emittierende Wiederholeinheit **G** verwendet wird, wobei der Gesamtanteil der grün emittierenden Wiederholeinheiten **G** maximal 3 mol% beträgt und/oder dass mehr als eine rot emittierende Wiederholeinheit **R** verwendet wird, wobei der Gesamtanteil der rot emittierenden Wiederholeinheiten **R** maximal 1 mol% beträgt.

15. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Wiederholeinheiten vorhanden sind, die entweder keine oder blaue Fluoreszenz zeigen.

16. Copolymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen Wiederholeinheiten die Lochinjektion und/oder den Lochtransport verbessern.

17. Copolymere gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass diese Einheiten ausgewählt sind aus den Gruppen der Triarylaminderivate, Triarylphosphinderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-*p*-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO.

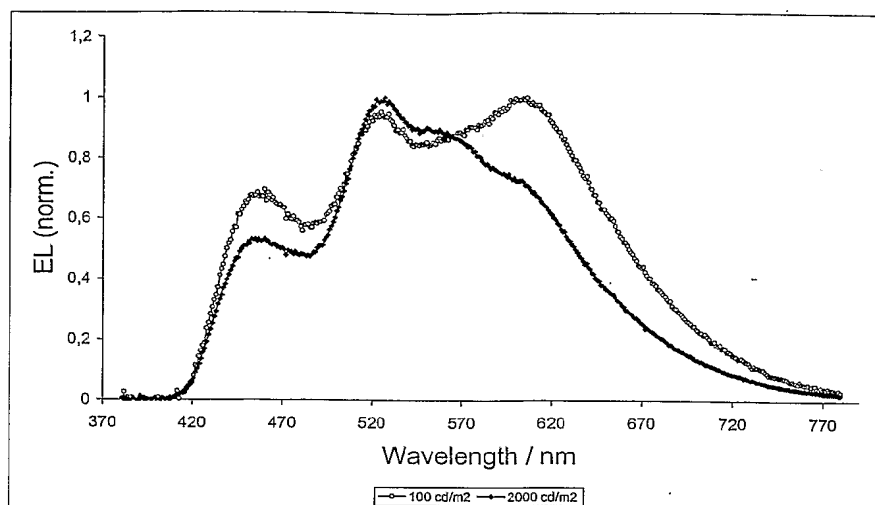
18. Copolymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen Wiederholeinheiten die Elektroneninjektion und/oder den Elektronentransport verbessern.

19. Copolymere gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass diese Einheiten ausgewählt sind aus den Gruppen der Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Triazinderivate und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO.

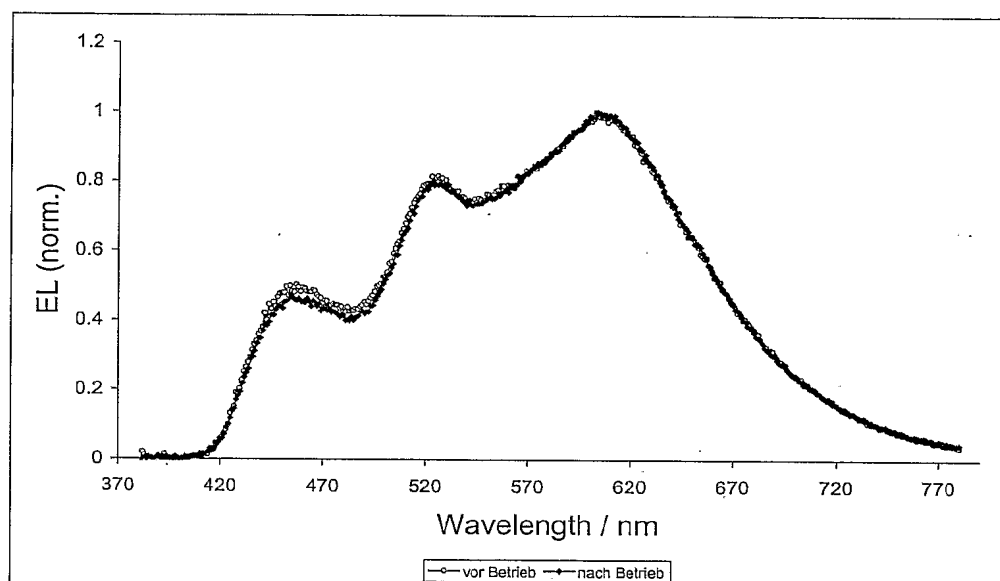
20. Copolymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten den Singulett-Triplett-Transfer im Polymer unterstützen.
- 5 21. Copolymere gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass diese Einheiten ausgewählt sind aus den Gruppen der Carbazole und der überbrückten Carbazole.
- 10 22. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil blau-emittierender Wiederholeinheiten **B** mindestens 20 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederholeinheiten **G** maximal 2 mol% und der Anteil rot emittierender Wiederholeinheiten **R** 0.0005 bis 0.5 mol% beträgt und das Verhältnis der rot emittierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten **R** : **G**) im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 1.1 liegt.
- 15 23. Blends enthaltend mindestens ein Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 und mindestens eine weitere polymere, oligomere, dendritische oder niedermolekulare Verbindung.
- 20 24. Lösungen und Formulierungen aus ein oder mehreren Copolymeren oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.
- 25 25. Verwendung eines Copolymers oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 in einer polymeren lichtemittierenden Diode (PLED) als Elektrolumineszenzmaterial.
- 30 26. Polymere lichtemittierende Diode (PLED) mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein Copolymer oder Blend gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 enthält.
- 35 27. Weiß emittierendes Display enthaltend eine PLED gemäß Anspruch 26.
28. Farbiges, mehrfarbiges oder vollfarbiges Display, wobei die Farbe durch Verwendung eines Farbfilters auf einer weiß emittierenden PLED gemäß Anspruch 26 erzeugt wird.
- 30 29. Beleuchtungselement enthaltend eine PLED gemäß Anspruch 26.
- 30 30. Flüssigkristall-Display (LCD), enthaltend als Backlight eine weiß emittierende PLED gemäß Anspruch 26 und/oder 27.
- 40 31. Verwendung eines Copolymers oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 in einer organischen Solarzelle, organischen Laserdiode,

organischen integrierten Schaltung, einem organischem Feld-Effekt-Transistor oder einem organischen Dünnschichttransistor.

- 5 32. Organische Solarzelle, organische Laserdiode, organische integrierte Schaltung, organischer Feld-Effekt-Transistor oder organischer Dünnschichttransistor, enthaltend mindestens ein Polymer oder Blend gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23.



Figur 1: Elektrolumineszenzspektrum von Polymer P1 in Abhängigkeit der Helligkeit



Figur 2: Elektrolumineszenzspektrum von Polymer P1 in Abhängigkeit der Betriebsdauer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G61/00 H01L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/020790 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 13 March 2003 (2003-03-13) cited in the application claims 1,6-8,17,19-21 Formel S-SY2,S-US2,AM1, N2S-1-T2-Br2,MX-1,MX-2	1-32
X	WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 3 October 2002 (2002-10-03) cited in the application claims 1,21,24 Formel M2, M7, M9, M19, M21 -/-	1,5,6, 9-11,21, 32

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2004

Date of mailing of the international search report

17/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/010439

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; BECKER HEINRICH (DE); SPREITZER HUBERT) 6 September 2002 (2002-09-06) cited in the application the whole document -----	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/010439

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03020790	A	13-03-2003	DE 10143353 A1	20-03-2003
			WO 03020790 A2	13-03-2003
			EP 1427768 A2	16-06-2004
WO 02077060	A	03-10-2002	DE 50200971 D1	14-10-2004
			WO 02077060 A1	03-10-2002
			EP 1381639 A1	21-01-2004
			US 2004135131 A1	15-07-2004
WO 02068435	A	06-09-2002	DE 10109027 A1	05-09-2002
			WO 02068435 A1	06-09-2002
			EP 1363923 A1	26-11-2003
			JP 2004531485 T	14-10-2004
			US 2004138455 A1	15-07-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010439

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G61/00 H01L51/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/020790 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 13. März 2003 (2003-03-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6-8,17,19-21 Formel S-SY2,S-US2,AM1, N2S-1-T2-Br2,MX-1,MX-2 -----	1-32
X	WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,21,24 Formel M2, M7, M9, M19, M21 ----- -/-	1,5,6, 9-11,21, 32

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schütte, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; BECKER HEINRICH (DE); SPREITZER HUBERT) 6. September 2002 (2002-09-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-32

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03020790 A	13-03-2003	DE 10143353 A1	20-03-2003
		WO 03020790 A2	13-03-2003
		EP 1427768 A2	16-06-2004
WO 02077060 A	03-10-2002	DE 50200971 D1	14-10-2004
		WO 02077060 A1	03-10-2002
		EP 1381639 A1	21-01-2004
		US 2004135131 A1	15-07-2004
WO 02068435 A	06-09-2002	DE 10109027 A1	05-09-2002
		WO 02068435 A1	06-09-2002
		EP 1363923 A1	26-11-2003
		JP 2004531485 T	14-10-2004
		US 2004138455 A1	15-07-2004